

710  
(4)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-024916

(43)Date of publication of application : 02.02.1987

(51)Int.Cl.

B23H 1/06

B23H 1/00

(21)Application number : 60-161566

(71)Applicant : SUZUKI MASAHIKO  
MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
MORI NAOTAKE

(22)Date of filing : 22.07.1985

(72)Inventor : SUZUKI MASAHIKO  
SAITO NAGAO  
MORI NAOTAKE  
TAKAHASHI HIDEAKI  
SHOJI TETSUO

## (54) FORMATION OF OUTER SURFACE LAYER BY ELECTRIC DISCHARGE MACHINING WITH USE OF METALLOID ELECTRODE

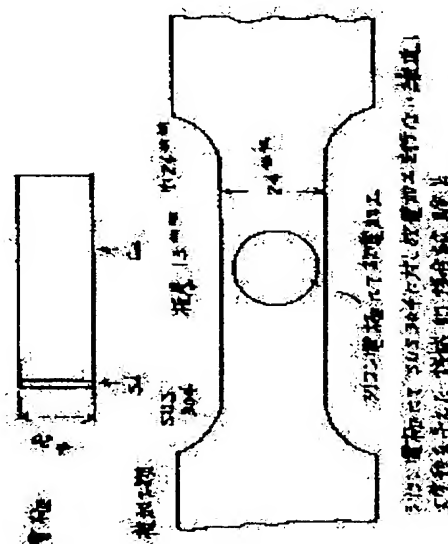
## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a method of forming an outer surface layer which is excellent in corrosion resistance and high temperature oxidation resistant abilities, by using metalloid of silicone and germanium, or metal element such as bismuth for an electrode, so that the a workpiece may be combined with and cooled by the evaporated metalloid.

**CONSTITUTION:** Since a metalloid electrode has a high resistance, several fine electric discharges occur simultaneously over the entire surface of the electrode without discharge at only one position on the electrode.

Accordingly, metalloid of silicone and germanium or metal element of bismuth, zirconium, tantalum, etc. is used for the electrode, and electric discharge is carried out in liquid or liquefied gas. Then, the metalloid, etc. having a low heat conductivity, etc. is evaporated while it has an electric charge. Therefore, it is transferred to

the outer surface of a workpiece which is therefore subjected to rapid heating and cooling so that an amorphous or fine crystal structure is formed on the outer surface of the workpiece. With this arrangement, an excellent outer layer surface having a high corrosion resistant and high temperature pickle resistant abilities may be obtained.



## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-24916

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>B 23 H 1/06  
1/00

識別記号

庁内整理番号

7908-3C  
A-7908-3C

④ 公開 昭和62年(1987)2月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑬ 発明の名称 半金属の電極を用いた放電加工による表面層の形成方法

⑭ 特 願 昭60-161566

⑮ 出 願 昭60(1985)7月22日

⑯ 発 明 者	鈴 木	正 彦	名古屋市天白区八事石坂660-33
⑯ 発 明 者	斎 藤	長 男	東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 三菱電機株式会社 内
⑯ 発 明 者	毛 利	尚 武	名古屋市天白区天白町島田黒石3837番地の3
⑯ 発 明 者	高 橋	秀 明	仙台市金剛沢1-30-11
⑯ 発 明 者	庄 子	哲 雄	仙台市山手町21-3
⑰ 出 願 人	鈴 木	正 彦	名古屋市天白区八事石坂660-33
⑰ 出 願 人	三菱電機株式会社		東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
⑰ 出 願 人	毛 利	尚 武	名古屋市天白区天白町島田黒石3837番地の3
⑱ 代 理 人	弁理士 大岩 増雄		外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半金属の電極を用いた放電加工による表面層の形成方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 放電加工の電極として半金属を用い、液中又はガス中において放電加工を行い、被加工物表面にアモルファス合金若しくは微細な結晶構造をもつ表面層を形成することを特徴とする半金属の電極を用いた放電加工による表面層の形成方法。

(2) 半金属は、シリコン又はチタンカーバイトであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半金属の電極を用いた放電加工による表面層の形成方法。

(3) 被加工物は、合金鋼、合金又は純金属であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の半金属の電極を用いた放電加工による表面層の形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、半金属の特殊電極を用いた放電加工によって、腐蝕性、高温性雰囲気および高応力下などの過酷な条件下で使用される機械装置類および工具類の表面改質を行う方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

原子力燃料リサイクル用の容器、化学反応装置の容器などは高耐蝕性が要求され、また、ガスタービンや蒸気タービンの羽根およびノズル、更にはロケットの噴射ノズルなどは耐高温酸化性が要求されることは周知のとおりである。

これらの構造材料の耐蝕性を改良するには、ノッキや化学蒸着(CVD)による方法、また、耐熱性向上にはセラミック溶射による方法などが従来から試みられて来ているが、いづれをもっても上記の分野に利用することは不充分であった。そこで、これに対する方策として、表面をアモルファス(非晶質)構造若しくは極く微細な結晶構造に改質すれば期待できるが、そのような方法は知ら

れていなかった。現在知られており、製作されているアモルファス構造は、微粉末若しくは極薄板、棒などの極く微小寸法のものに限られ、ある広さのものを形成することは困難を要し、しかも、ある母材表面にこれらの良い性質を賦与又は強固に固着させることは不可能とされていた。

また、従来、古くから知られているものとして放電現象を利用して表面改質を行う方法があり、例えば、タングステン電極を用いて鋼材の表面を硬化させようとする試みでは、タングステン電極を振動させながら鋼材表面との間に通電し、短絡と開放を繰返すことによって、タングステン材料の鋼材への移転を行わせようとするものであった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記の方法では鋼材の表面硬度は上昇しても、表面が緻密でないため耐蝕性、耐高温酸化性の向上には至らなかった。

以上述べたように、高耐蝕性および耐高温酸化性を金属表面に対し、母材に強固に付着した状態で賦与せしめる方法としては、従来から考えられ

〔発明の実施例〕

以下、この発明の実施例について説明するが、この発明は高耐蝕性、耐高温酸化性を金属表面に対し、母材に強固に付着した状態で賦与せしめる技術を実現するためには、母材の表面にアモルファス層をある広さをもって生じさせるか、緻密にして微細な結晶構造をある広さをもって生じさせるかのいずれかが必要と考え、これに対して放電加工技術を利用したものである。即ち、放電加工を利用して極めて微細な表面を広い面積にわたって加工すれば、電極材料の一部は加工材料の表面に移転し、高温高压における急熱急冷が行われるため、アモルファスを生じるか緻密な微細結晶構造が得られると着想した。その場合、電極材料としては加工面積が広がっても、また、電力を多く供給しても加工面粗度が荒くならない半金属が望ましいことにも着想した。半金属とはシリコン、チタンカーバイトのようなものであり、例えば、シリコンを放電加工用の電極とすれば、電極全体が抵抗を持っているために、大きな電力を供給し

試みられてはいたが、有効、かつ、決定的な方法がなかった。

この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、特殊電極を用いた放電加工によって、アモルファス若しくは微細結晶構造を持つ高耐蝕、高耐熱特性の表面層の形成方法を得ることを目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明に係る表面層の形成方法は、放電加工の電極に半金属を用いて被加工物の放電加工を行うものである。

〔作用〕

この発明においては、半金属の電極が大きな抵抗を有しているため、電極面の一箇所で放電することなく、電極面全体で微細な放電が同時に多数発生する。これにより、熱伝導率の低い半金属電極は蒸発する一方、電荷を持っているために被加工物表面に移転し、高温高压における急熱急冷が行われて、被加工物表面にアモルファス又は微細な結晶構造を形成するものである。

たとしても、また、大面積のもとで加工したとしても、電極面の一箇所で放電が発生せずに電極面全体で微細な放電が発生することを我々は見出し出していたので、これを応用することとした。

以下、上記の着想に基づいて我々発明者が行った各種の試験およびその結果について説明する。

〔実施例1〕

不銹鋼(SUS 304 18Cr-8Ni-Fe) (板厚 13mm) を用い銅およびシリコン(不純物打込済) を電極とし、表および第5図に示した条件によって放電加工を行った。

これらの結果を次に示す分析手段、観察手段、試験手段等によって、その表面構造、特性等を確定した。

- 1) アノード分極特性
- 2) エネルギー分散法による線分析
- 3) 王水による腐蝕試験
- 4) 走査型電子顕微鏡(Scanning Type Electron Microscope, 以下SEMと呼ぶ)像, X線マイクロアナライザー(Electron Probe Micro

表 SUS-304 (不銹鋼) および SS 45 (炭素鋼) に対する放電加工条件および電極形状

加工条件及び加工時間								
品番	被加工物	電極	電極極性	ピーク値 I <sub>p</sub> (A)	パルス巾 τ <sub>p</sub> (μsec)	休止時間 τ <sub>r</sub> (μsec)	加工液	加工時間 (Hr)
1	SUS 304	Cu	-	1	3	2	油	6.0
2		Cu	+	1	3	2	油	6.1
3		Si	+	1	3	2	油	2.0
4		Si	-	1	3	2	油	2.0
5	SS 45	Si	+	1	3	2	油	3.3
6		Si	-	1	3	2	油	3.3
7		Cu	-	1	3	2	油	6.0
8		Cu	+	1	3	2	油	6.0

をプラス電極として加工したものは、銅よりも貴となって居り、耐蝕性の高いことが想定される。電流密度も電位 +300mV 以下では小さく、いちじるしく良好な耐蝕性をもっていることがわかった。

## (2) エネルギー分散法による線分析 (第2図)

シリコンを電極としたものは表面近傍にはシリコンの存在が確認された。

## (3) 王水 (硝酸1・塩酸3) 浸蝕試験 (2 Hr)

SUS 304 単体は容易かつ完全に溶解。

銅電極によるものも容易に溶解。

シリコン電極によるものは、表面近傍が溶解したく、3 μm 程度の層となつてうすはく状の広い膜が残った。

このようなうす膜を化学薬品を用いて分離する方法は、工業的・技術的・科学的用途に有用な方法ともなりうる。

## (4) SEM観察およびEPMA線分析 (第3図(a)、(b))

(a) SEM像; 第3図(a)より厚みは3 μm と確認した。

Analysar, 以下 EPMA と呼ぶ) による線分析

## 5) 電子回折像

## 6) 繰返し大変形による接合性試験

### (1) アノード分極特性 (第1図)

金属の組織構造などは電気化学的な性質に極めて敏感に反応するものであり、この試験を行った。

測定条件

溶液; 0.5 モル 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 0.1 モル 食塩 (NaCl)

電位掃引速度; 1 mV/sec

照合電極; 飽和甘汞電極

第1図で示したように、被加工材 (SUS 304) そのままのものは自然電位 -400mV、銅電極で加工されたものの自然電位 -100mV、シリコン電極で加工されたものの自然電位 Si (+) 0 mV, Si (-) -150 mV。

銅、シリコンで加工されたものの自然電位は、いずれも貴の方に移動しており、自然腐食速度は SUS 304 にくらべ大巾に遅い。特に、シリコン

### (b) EPMAによる線分析 (第3図(b))

中央部でシリコンの濃度が高く、表面および母材との境界層でシリコンが減少している。

これらの結果から、シリコンを含んだ表面層が形成されていることが明らかである。

## (5) 電子回折像 (第4図)

第4図はシリコン電極による SUS 304 の放電加工表面皮膜の電子回折写真であり、この回折像には結晶質を示す像は見られず、アモルファス層 (非晶質) が形成されていることが判る。

## (6) 繰返し大変形による接合性試験 (第5図、第6図)

SUS 304 について、シリコンを電極として放電加工を行ったものについて機械的試験を行った。

第5図に示す板厚 13 mm、巾 24 mm の矩型断面をもつ試験片に放電加工を行ったものにつき、第6図に示したような繰返し大変形を与えた。繰返し変形後の放電加工面の永久変形量は 30% であったが、放電加工面には損傷は認められなかった。

このことはアモルファス合金が理想的な完全塑

性であることと、放電加工で加工されたアモルファス層と被加工材の接合性が極めて良好なことを示している。

#### 〔実施例2〕

被加工材料の種類によって、耐蝕性等に変化があらわれるものかどうかを検討した。

被加工材として蒸気タービン羽根材に用いられるNi 0.84%を含む、13Cr鋼を使い、電極材をシリコンとした。放電加工条件はSUSに行ったものと同様である。

特に重酸クロム鋼は、高温酸化に対し強い抵抗が求められ、その改善が望ましい材料なので、シリコン電極で加工後900°C 20時間保持し、空冷したものにつきSEM観察を行った。(第7図(a)、(b))

第7図(a)にはシリコン電極で加工した13Cr鋼の放電加工面を示し、表面は微細な結晶粒で全面的に覆われ、高温酸化に対して大きな抵抗を有する層が形成され、Cr鋼内部への酸化が阻止されていることがわかる。

放電加工を行った。耐蝕性は放電加工をしないアルミニウムに対し著しく改善されている。

すなわち、濃度34%の塩酸(HCl)に約60分浸漬した結果、アルミニウム単体ははげしく全面的に腐蝕されるが、放電加工したアルミニウムは、全面的には腐蝕されず選択的に僅かに腐蝕を受けるにすぎない。

比較のために炭素鋼をシリコン電極で放電加工したものを示せば、濃度34%の塩酸により全面的に腐蝕して加工面は消失してしまうのに対し、アルミニウムをシリコンで加工したものは、耐蝕性は大幅に向上する。

このように、組織が単一の純金属に対しては有効である。

第9図にシリコン電極で放電加工したアルミニウムの34%塩酸による腐蝕写真を示す。放電加工面と然らざる部分との境界が明確に区別されていることが認められる。

以上の試験結果からも明らかなように、シリコン電極によって放電加工することによってアモル

これに対し、第7図(b)に示す13Cr鋼単体ではこの条件下では激しく酸化され、空冷に際して厚さ30μm程度の酸化層は容易に剝離、飛散してしまう。SEM写真からも判るように、大きな深い凹みが発生して居り、高温酸化を受けて内部に酸化が及ぶことが認められる。

このようにシリコン電極で放電加工した表面層の重要な意義が確かめられた。

#### 〔実施例3〕

炭素鋼(SC45)を用い、銅およびシリコンを電極として前記同様放電加工を行った。(第8図)

第8図にこの結果を示すが、自然電位は殆んど等しく放電加工されたものの電流密度は小さいものの、その傾向は等しい。この結果から改質されていないことが判る。炭化物(セメントイト)等が多く混在している材料への効果は少ないと考えられる。

#### 〔実施例4〕

純金属のこの発明に対する有効度を知るために、市販のアルミニウムに対し、シリコン電極による

ファスを生ずる場合も、微細結晶構造を生ずる場合もあるが、その耐蝕性、耐高温酸化性を向上させる条件が存在する。

その条件をまとめると次のようになる。

(1) 電極材料は、シリコン、ゲルマニウム等の抵抗をもった半金属、又、ビスマス等が想定される。

(2) 被加工材料は、不銹鋼のような合金鋼、アルミニウムのような純金属、および、炭化物等をあまり多く含まない合金等である。

(3) 放電加工条件は加工面積が広くとも微細加工面が得られる加工条件であるから、シリコン電極又はシリコンを含むような電極を用いる場合。

なお、この発明によれば、金型等で腐蝕性の合成樹脂を取扱うモールド金型や、高温度にさらされるダイカスト金型等にも有効である。

また、放電加工は従来、表面に熱影響にもとづくヘアクラックを生ずることがあるが、合金鋼の適切なものを選べば(粗大な炭化物等の少ない)クラックの発生を防ぐことにもなる。

以下、各種の試験を通して得られた結論を述べると、「耐蝕性、耐高温酸化性を生ずる理由」として、この理由については、現在推定の段階ではあるが次のように考えられる。

シリコン電極のような抵抗性をもつ材料は、微細な放電を同時に多数電極面内で発生する。そのため、微細加工を高速で行うことになる。また、微細な放電は基本的にはエネルギー密度が高いために、熱伝導率の低いシリコンは蒸発し、同時に電荷をもっているために被加工物表面又は電極面にスパッターされることになる。また加工液によって急冷されるから条件を整えばアモルファスになることがある。そのために、加工液を液化ガス（例；液体窒素等）で冷却するか、その中で加工すると有効な場合がある。

気化したシリコンが高温にある放電点に吸い寄せられて急冷されれば、少なくとも緻密なシリコン薄膜又は金属との合金膜によって表面を隙間なく覆うことになる。

シリコンは化学的には安定であり、王水には溶

けないことは充分考えられる。

また、冷却速度が早ければ、アモルファスになることもありうる。

なお、上記試験における加工装置としては、放電加工の電極と被加工物との間に極間距離を維持するサーボをかけながら、X、Y、Z方向に数値制御をかけて、平面、曲面、立体形状を加工することを実施した。

〔発明の効果〕

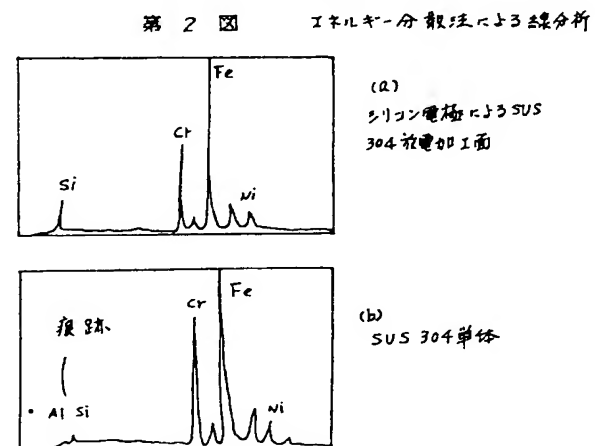
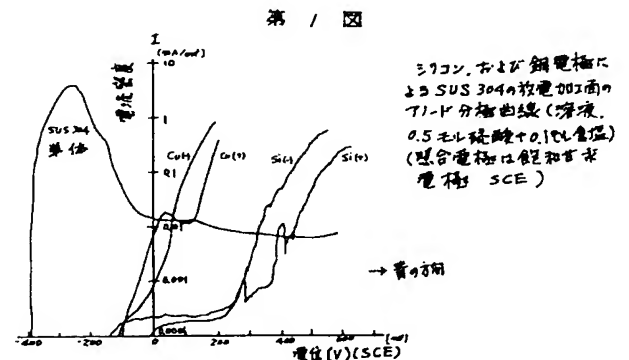
以上のように、この発明によれば、放電加工の電極として半金属を用いることにより、微細な放電が同時に多数電極面内で発生するので、被加工物質が半金属蒸気と結合冷却することによって、高耐蝕性、耐高温酸化性を生じる、優れた表面層の形成方法が得られる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

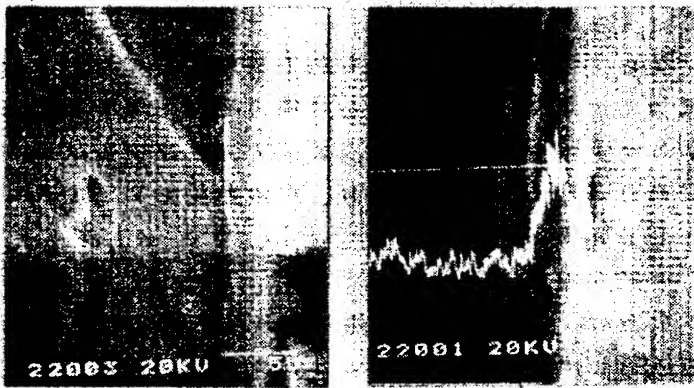
第1図はこの発明の実施例1による試験結果を示すアノード分極曲線図、第2図は同エネルギー分散法による線分析図、第3図(a)、(b)は同SEM像およびEPMAによる線分析の写真、第4図は同

電子解析像の写真、第5図は同接合試験片の図、第6図は同繰返し大変形による接合試験の図、第7図(a)、(b)はこの発明の実施例2による被加工材料の酸化を示す写真、第8図はこの発明の実施例3によるアノード分極曲線図、第9図はこの発明の実施例4による被加工材料の放電加工面の写真である。

代理人 大 岩 増 雄



第3図

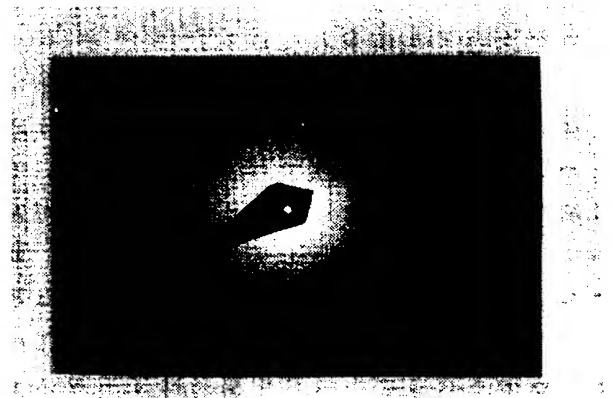


(a) SEM像  
(電子顕微鏡による直接観察)

(b) EPMAによる線分析  
(線分析特性曲線は表面層(3μm)の位置においてシリコンの特性X線が出ています)

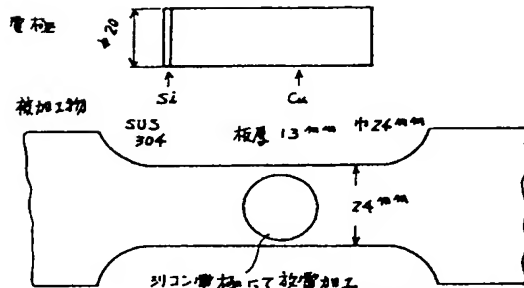
シリコン電極によるSUS 304の放電加工面の断面像

第4図



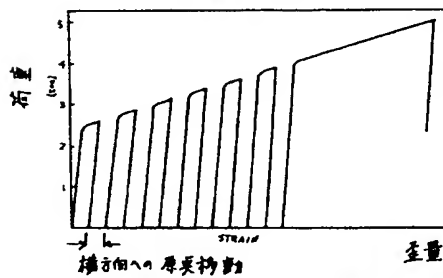
シリコン電極によるSUS 304の放電加工面の電子回折像 {アモルファスであると確認}

第5図



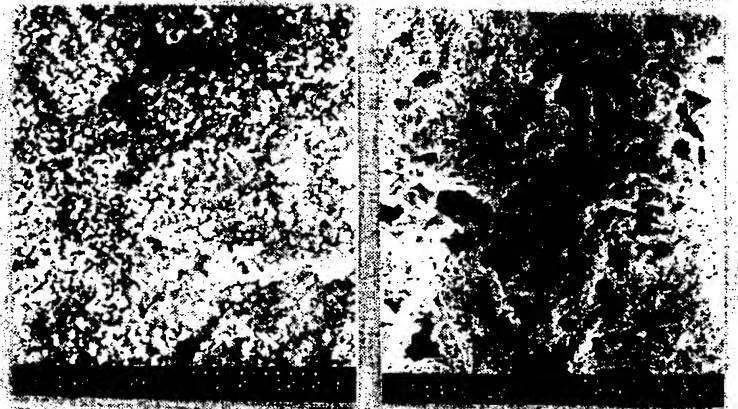
シリコン電極にて SUS 304 に対し放電加工を行なった後、寸法変化を予えた機械的接合試験片

第6図



シリコン電極によるSUS 304放電加工層の寸法変化は接合性試験 [放電加工面の永久変形量は30%であったが放電加工面には損傷が認められず]

第7図

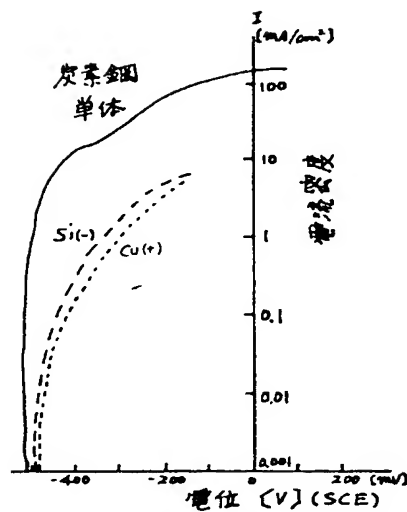


(a) シリコン電極による13Cr鋼の放電加工面 (900°C, 20hr)

(b) 13Cr鋼(単体)の表面酸化層 (900°C, 20hr)

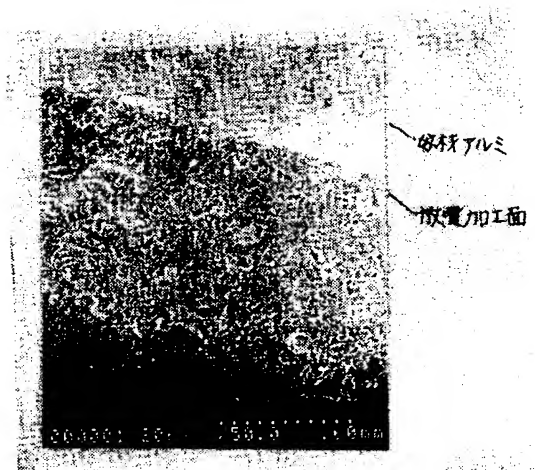
13Cr鋼に対するシリコン放電加工面の耐熱性に対する影響

第8図



炭素鋼および放電加工面のアノード分極曲線  
(溶液, 0.5モル硫酸+0.1モル食塩)  
(照合電極は飽和甘汞電極 SCE)

第9図



シリコン電極によるアルミニウム  
放電加工面 (34% 塩酸腐蝕)

## 手続補正書(方式)

昭和 60 年 11 月 28 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 特許昭 60-161566 号
2. 発明の名称 半金属の電極を用いた放電加工による表面層の形成方法
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住所 名古屋市天白区八事石坂 660-33  
名称 スズ キ マサ ヒコ 鈴木 正彦 (外2名)
4. 代理人 郵便番号 100  
住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社内  
氏名(7375)井堀士 大 岩 増 雄
5. 補正命令の日付 昭和 60 年 10 月 29 日 (発送日)

## 6. 補正の対象

- (1) 代理権を証明する書面
- (2) 明細書の図面の簡単な説明の欄

## 7. 補正の内容

(1) 代理権を証明する書面(鈴木正彦および毛利尚武の分)を別紙のとおり補充する。

(2) 明細書第16頁第19行~第17頁第1行に「第3図……写真図,」とあるのを次のとおり補正する。

「第3図はシリコン電極で放電加工した不銹鋼(SUS304)の金属組織の顕微鏡写真で, (a)はSEM像での金属組織の顕微鏡写真, (b)はEPMAによる線分析での金属組織の顕微鏡写真である。

第4図はシリコン電極で放電加工した不銹鋼(SUS304)の放電加工層の結晶構造を示すX線写真,」

(3) 同第17頁第2行~第4行に「第7図……写真図,」とあるのを次のとおり補正する。

「第7図(a)(b)はこの発明の実施例2による被加工材料の酸化を示す金属組織の顕微鏡写真,」

(4) 同第17頁第5行~第7行に「第9図……



写真図である。」とあるのを次のとおり補正する。

「第9図はこの発明の実施例4による被加工材料の放電加工面の金属組織の顕微鏡写真である。」

#### 8. 添付書類の目録

委任状（鈴木正彦の分、毛利尚武の分）

各1通

以上

手続補正書（自発）

昭和61年5月21日

特許庁長官殿

#### 1. 事件の表示

特願昭60 - 161566号

#### 2. 発明の名称

放電加工による表面層の形成方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
名 称 (601) 三菱電機株式会社 (外2名)  
代表者 志 岐 守 哉

#### 4. 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社内  
氏 名 (7375) 弁理士 大 岩 増 雄  
(連絡先03(213)3421特許部)



#### 5. 補正の対象

- (1) 明細書の発明の名称の欄
- (2) 明細書の特許請求の範囲の欄
- (3) 明細書の発明の詳細な説明の欄

#### 6. 補正の内容

- (1) 明細書の発明の名称を「放電加工による表面層の形成方法」に補正する。
- (2) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (3) 明細書第2頁第2行目の「半金属の」を削除する。
- (4) 明細書第4頁第10行目、第13行目および第16行目の「半金属」の次にそれぞれ「又はビスマス、ジルコニウム、タンタル等の金属元素」を加入する。
- (5) 明細書第5頁第18行目の「チタンカーバイト」を「ゲルマニウム」に補正する。
- (6) 明細書第14頁第6行目の「又、ビスマス等」を「又はビスマス、ジルコニウム、タンタル等の金属元素」に補正する。

(7) 明細書第16頁第3行目の「こともありうる。」の次に「ところで、この発明では電極にシリコンを用いて各種試験を実施したが、ビスマス、ジルコニウム、タンタル等の金属元素を電極として用いても上記実施例と同様の効果が想定される。」を加入する。

(8) 明細書第16頁第11行目および第13行目の「半金属」の次にそれぞれ「又はビスマス、ジルコニウム、タンタル等の金属元素」を加入する。

特許請求の範囲

- (1) 放電加工の電極として半金属又はビスマス、ジルコニウム、タンタル等の金属元素を用い、液中又は液化ガス中において放電加工を行い、被加工物表面にアモルファス合金層若しくは微細な結晶構造をもつ表面層を形成することを特徴とする放電加工による表面層の形成方法。
- (2) 半金属は、シリコン又はゲルマニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放電加工による表面層の形成方法。
- (3) 被加工物は、合金鋼、合金又は純金属であることを特徴とする放電加工による表面層の形成方法。